SNI

SNI 2354-15:2017

Standar Nasional Indonesia

Cara uji kimia – Bagian 15: Penentuan Arsen (As) total pada produk perikanan

ICS 67.050

Badan Standardisasi Nasional

Daftar isi

Prakata

Dalam rangka memberikan jaminan mutu dan keamanan pangan terhadap komoditas yang akan dipasarkan di dalam dan luar negeri, maka perlu disusun suatu Standar Nasional Indonesia (SNI) tentang Metode Uji yang dapat memenuhi jaminan tersebut.

Standar ini disusun oleh Komite Teknis 65-05: Produk Perikanan, yang telah dirumuskan melalui rapat teknis, dan rapat konsensus pada tanggal 21-23 September 2016 di Jakarta dihadiri oleh wakil dari produsen, konsumen, asosiasi, lembaga penelitian, perguruan tinggi serta instansi terkait sebagai upaya untuk meningkatkan jaminan mutu dan keamanan pangan.

Standar ini merupakan revisi dari SNI 01-2357-1991 Produk perikanan, penentuan kadar arsen. Perubahan standar ini terdapat pada:

1. Tahapan preparasi contoh
   Preparasi contoh dilakukan dengan cara kombinasi digesti *microwave* dan pengabuan kering.
2. Instrumen pengujian yang digunakan
   Instrumen yang digunakan adalah Spektrofotometer Serapan Atom dengan Generator Hidrida (HG-AAS) menggantikan Spektrofotometer dengan Generator Arsin dan Tabung Absorbsi.

Standar ini telah melalui proses jajak pendapat pada tanggal 30 November 2016 sampai dengan 28 Januari 2017 dengan hasil akhir Rancangan Akhir Standar Nasional Indonesia (RASNI).

Perlu diperhatikan bahwa kemungkinan beberapa unsur dari dokumen standar ini dapat berupa hak paten. Badan Standardisasi Nasional tidak bertanggung jawab untuk pengidentifikasian salah satu atau seluruh hak paten yang ada.

Pendahuluan

Penyusunan SNI ini, memperhatikan ketentuan dalam:

1. Peraturan Pemerintah RI Nomor 57 tahun 2015 tentang Sistem Jaminan Mutu dan Keamanan Hasil Perikanan serta Peningkatan Nilai Tambah Produk Hasil Perikanan.

2. Peraturan Menteri Kelautan dan Perikanan RI Nomor PER.19/MEN/2010 tentang Pengendalian Sistem Jaminan Mutu dan Keamanan Hasil Perikanan.

3. Keputusan Menteri Kelautan dan Perikanan RI Nomor 52A/KEPMEN-KP/2013 tentang Persyaratan Jaminan Mutu dan Keamanan Hasil Perikanan pada proses produksi, pengolahan dan distribusi.

4. Peraturan Kepala Badan Pengawasan Obat dan Makanan RI Nomor HK.00.06.1.52.4011 Tahun 2009 tentang Penetapan Batas Maksimum Cemaran Mikroba dan Kimia dalam Makanan.

Cara uji kimia – Bagian 15: Penentuan Arsen (As) total pada produk perikanan

1 Ruang lingkup

Standar ini digunakan untuk menentukan kadar logam arsen total pada produk perikanan.

2 Istilah dan definisi

Untuk tujuan penggunaan dokumen ini, istilah dan definisi berikut ini berlaku.

2.1
atomisasi
proses pelepasan suatu atom dari suatu senyawa dengan bantuan energi panas yaitu nyala api (*flame*) atau *graphite furnace*

2.2
digesti
proses perombakan matriks contoh dengan bantuan panas dan asam untuk melepaskan unsur – unsur logam

2.3
produk perikanan
ikan termasuk biota perairan lainnya yang ditangani dan atau diolah untuk dijadikan produk akhir yang berupa ikan segar, ikan beku dan olahan lainnya yang digunakan untuk konsumsi manusia

2.4
air deionisasi (*ultra-pure water*)
air yang mempunyai kualifikasi total organik karbon lebih kecil dari 3 ppb dan daya resistensinya 18 mega Ω/cm

2.5
blanko pereaksi
blanko dari semua reagen yang digunakan selama proses preparasi

2.6
***spiked* sampel**
contoh yang ditambah dengan larutan standar dalam jumLah dan konsentrasi tertentu sebagai kontrol positif

3 Prinsip

Unsur logam arsen dilepaskan dari matriks contoh dengan cara digesti *microwave* menggunakan HNO_3 dan H_2O_2 dan pengabuan dalam tanur (*furnace*) suhu bertahap hingga 450°C. Logam arsen yang larut selanjutnya diikat dalam HCl 8 M dan direduksi dengan larutan KI-asam askorbat ke bentuk As^{3+}. Larutan yang dihasilkan direaksikan dengan $NaBH_4$ dan HCl 3M untuk membentuk senyawa hidrida yang mudah menguap. Hidrida logam yang terbentuk dialirkan ke sel gas panas di atas nyala udara-asetilena. Selanjutnya akan teratomisasi menjadi atom-atom bebas. Atom-atom unsur arsen berinteraksi dengan sinar dari lampu arsen. Interaksi tersebut berupa serapan sinar yang besarnya dapat dilihat pada tampilan (monitor) spektrofotometer serapan atom (*Atomic Absorption*

Spectrophotometer/AAS). Jumlah serapan sinar sebanding dengan konsentrasi unsur logam arsen tersebut.

4 Peralatan

a) Gelas piala 25 mL, 100 mLmL dan 250 mL*;
b) Blender/*homogenizer*;
c) Botol polipropilena*;
d) Corong plastik*;
e) Gelas ukur 25 mLmL dan 50 mLmL*;
f) Labu takar 50 mL (polipropilena) dan 1000 mL*;
g) *Microwave digester*;
h) Mikropipet;
i) Nitrogen *evaporator*;
j) Pipet tetes;
k) Pipet volumetrik (10; 5; 4; 3; 2; 1 dan 0,5) mL*;
l) Pisau;
m) Sendok plastik;
n) Seperangkat alat Spektrofotometer Serapan Atom dilengkapi dengan *Hydride Generator* (HG-AAS);
o) Tanur
p) Timbangan analitik dengan ketelitian 0,0001 g;
q) *Ultrasonic bath*;
r) Wadah polistirena.

CATATAN * Peralatan yang digunakan harus terlebih dahulu direndam dalam HNO_3 : air deionisasi (1:9) kemudian dibilas dengan air deionisasi

5 Pereaksi

a) H_2O_2 pekat.
b) HNO_3 65%.
c) HNO_3 2,87 mol/L. Encerkan 100 mL HNO_3 65% dengan air deionisasi dan tepatkan menjadi 500 mL.
d) HCl 8 M. Encerkan 320 mL HCl 37% dengan air deionisasi hingga 500 mL.
e) HCl 3 M. Encerkan 120 mL HCl 37% dengan air deionisasi hingga 500 mL.
f) Larutan KI-asam askorbat. Larutkan 5 g asam askorbat dalam 100 mL air deionisasi, lalu larutkan 5 g KI ke dalamnya.
g) Larutan $NaBH_4$. Larutkan 3 g NaOH dalam 500 mL air deionisasi, lalu larutkan 3 g $NaBH_4$ ke dalamnya. Larutan ini tidak stabil dan terdekomposisi jika disimpan lebih dari 3 - 4 hari.
h) Larutan standar Arsen
   - Larutan standar primer 1000 mg/L As;
     Larutkan 1,3203 g As_2O_3 kering dengan sedikit NaOH 20% dan netralkan dengan HCl atau HNO_3 1:1 (1 bagian asam : 1 bagian air). Masukkan ke dalam labu ukur 1 L dan encerkan dengan air deionisasi sampai tanda garis.
   - Larutan standar sekunder pertama 100 mg/L As;
     Pipet 10 mL larutan baku arsen 1000 mg/L ke dalam labu ukur 100 mL dan encerkan dengan air deionisasi sampai tanda garis.
   - Larutan standar sekunder kedua 5 mg/L As;
     Pipet 5 mL larutan standar arsen 100 mg/L ke dalam labu ukur 100 mL dan encerkan dengan air deionisasi sampai tanda garis.

- Larutan standar sekunder ketiga 125 μg/L As;
  Pipet 5 mL larutan standar arsen 5 mg/L ke dalam labu ukur 200 mL dan encerkan dengan HNO_3 2,87 mol/L.
- Larutan standar sekunder keempat (62,5; 31,25; 12,5; dan 6,25) μg/L As;
  Pipet 50 dan 25 mL larutan standar arsen 125 μg/L ke dalam labu ukur 100 mL terpisah; pipet 50 dan 25 mL larutan standar arsen 125 μg/L ke dalam labu ukur 500 mL terpisah. Encerkan larutan dengan HNO_3 2,87 mol/L.
- Larutan standar kerja (0,5; 1,0; 2,5; 5,0 dan 10,0) μg/L As;
  Pipet masing-masing 2 mL larutan standar arsen (6,25; 12,5; 31,25; 62,5 dan 125) μg/L ke dalam labu ukur 25 mL terpisah. Lakukan tahap pereduksian; tambahkan 2 mL HCl pekat lalu diaduk perlahan, tambah 2 mL larutan KI-asam askorbat (campuran 5% KI dan 5% asam askorbat). Diaduk dengan baik lalu dibiarkan sekurang-kurangnya 45 menit. Encerkan dengan air deionisasi sampai tanda garis. Larutan standar kerja ini masing-masing memiliki konsentrasi (0,5; 1,0; 2,5; 5,0 dan 10,0) μg/L As. Larutan standar kerja ini harus dibuat ketika akan melakukan analisis.

6 Preparasi contoh

6.1 Contoh kering

Lumatkan/haluskan contoh dengan blender/*homogenizer* hingga menjadi partikel kecil. Tempatkan contoh dalam wadah polistirena yang bersih dan bertutup. Jika contoh tidak langsung dianalisis, simpan contoh dalam suhu ruang sampai saatnya untuk dianalisis.

6.2 Contoh basah

Lumatkan/haluskan contoh hingga homogen dan tempatkan homogenat dalam wadah polistirena yang bersih dan bertutup. Jika contoh tidak langsung dianalisis, simpan contoh dalam *refrigerator* atau *freezer* sampai saatnya untuk dianalisis. Pastikan contoh masih tetap homogen sebelum ditimbang. Jika terjadi pemisahan antara cairan dan contoh maka dilakukan blender ulang sebelum dilakukan analisis.

7 Prosedur

7.1 Destruksi contoh menggunakan kombinasi *microwave* dan tanur

7.1.1 Timbang contoh basah sebanyak 2,0 g atau contoh kering sebanyak 0,5 g ke dalam tabung sampel (*vessel*) kemudian dicatat beratnya (W). Contoh kering dibasahi dengan beberapa tetes air deionisasi. Untuk kontrol positif (*spike*), tambahkan larutan standar As yang telah dihitung konsentrasi dan volumenya ke dalam contoh lalu dihomogenkan dengan *vortex*. Diamkan sekurang-kurangnya 30 menit.

7.1.2 Tambahkan 8 mL HNO_3 65 %, tutup *vessel* (tidak terlalu rapat) dan diamkan di suhu ruang selama 3 jam (tahapan predigesti).

7.1.3 Tambahkan 2 mL H_2O_2 pekat ke dalam *vessel* dan ditutup rapat.

7.1.4 Lakukan digesti dengan mengatur program *microwave* (sesuaikan dengan *microwave* yang digunakan). Setelah selesai dinginkan sampai suhu ruang.

7.1.5 Pipet 1 mL contoh hasil digesti ke cawan porselen, tambahkan 1 mL $Mg(NO_3)_2$ 7,5 %.

7.1.6 Keringkan contoh di atas *hotplate*. Suhu dinaikkan bertahap.

7.1.7 Cawan ditutup dan dimasukkan ke dalam tanur, lakukan pengabuan dengan pengaturan suhu bertahap sampai mencapai suhu 450 °C, selanjutnya dipertahankan pada suhu tersebut selama 30 menit.

7.1.8 Dinginkan cawan pada suhu kamar. Larutkan abu dengan menambahkan 2 mL HCl 8 M.
7.1.9 Pindahkan larutan contoh ke labu takar 10 mL, encerkan dengan air deionisasi hingga tanda batas.

7.2 Proses reduksi

7.2.1 Pipet 5 mL larutan contoh ke dalam labu takar 25 mL.
7.2.2 Siapkan perekasi blanko dengan cara memipet 2 mL HNO_3 2,87 mol/L ke dalam labu takar 25 mL.
7.2.3 Siapkan sederet larutan standar kerja dengan konsentrasi (0,5; 1,0; 2,5; 5,0 dan 10,0) µg/L seperti pada poin 5.h), dengan cara memipet 2 mL larutan standar arsen masing-masing ke dalam labu takar 25 mL yang berbeda.
7.2.4 Tambahkan 2 mL HCl pekat ke dalam labu takar pada poin 7.2.1, 7.2.2, dan 7.2.3, kemudian diaduk perlahan. Selanjutnya tambahkan 2 mL larutan KI-asam askorbat (campuran 5 % KI dan 5 % asam askorbat) ke dalam masing-masing labu takar.
7.2.5 Biarkan labu takar terbuka minimal 45 menit pada suhu ruang, untuk mereduksi As^{5+} secara sempurna menjadi As^{3+}.
7.2.6 Tambahkan air deionisasi ke dalam labu takar, tepatkan volume hingga tanda batas.
7.2.7 Lakukan analisis segera dengan instrumen HG-AAS.

7.3 Pembacaan logam arsen pada AAS

7.3.1 Tempatkan larutan $NaBH_4$ pada tabung Hydride Generator (HG-1) dan larutan HCl 3 M ke dalam tanung HG-2.
7.3.2 Kondisikan perangkat Hydride Generator dan AAS sesuai petunjuk peralatan.
7.3.3 Baca larutan standar kerja, contoh dan spike contoh pada instrumen HG-AAS pada panjang gelombang 193,7 nm.
7.3.4 Tentukan konsentrasi contoh berdasarkan kurva kalibrasi.

8 Perhitungan

$$\text{Kadar arsen total (mg/kg)} = \frac{(\mathrm{D}-\mathrm{E})\ x\ fp\ x\ \mathrm{V}\ (ml)\ x \frac{1l}{1000} ml}{\mathrm{W}}$$

Keterangan :
D adalah konsentrasi contoh µg/L dari hasil pembacaan AAS;
E adalah konsentrasi blanko contoh µg/L dari hasil pembacaan AAS;
V adalah volume akhir larutan contoh yang disiapkan (mL);
Fp adalah faktor pengenceran;
W adalah berat contoh (g).

CATATAN Jika hasil pembacaan konsentrasi contoh dan spike pada AAS lebih tinggi dari konsentrasi larutan standar yang digunakan, maka lakukan pengenceran. Jika diperlukan pengenceran terhadap contoh, dilakukan setelah tahap 7.1.9 sebelum tahapan pereduksian.

9 Pelaporan

a) Jika angka desimal kurang dari 5 (lima) maka pembulatan ke bawah, tetapi bila lebih dari 5 (lima) pembulatan keatas.

CONTOH :
14,454 dibulatkan menjadi 14,45
14,466 dibulatkan menjadi 14,47

b) Jika angka ke tiga di belakang koma 5 (lima), dan angka kedua genap, maka angka lima tersebut menjadi hilang tetapi bila angka kedua ganjil maka pembulatan ke atas.

CONTOH :
14,765 dibulatkan menjadi 14,76
14,475 dibulatkan menjadi 14,48

10 Keamanan dan Keselamatan

Untuk menjaga keamanan dan keselamatan kerja selama melakukan analisa maka perlu diperhatikan hal-hal sebagai berikut:

a) Cuci tangan sebelum dan sesudah melakukan analisa.
b) Gunakan jas laboratorium dan masker selama bekerja.
c) Pastikan blower lemari asam dan blower AAS berfungsi dengan baik.
d) Pastikan aliran gas ditutup kembali setelah selesai analisa.
e) Untuk menjaga kesehatan (mengantisipasi toksisitas) analis diperlukan minum susu tiap hari.

Lampiran A
(informatif)
Hasil validasi arsen total

A.1. Akurasi pengujian CRM DORM-4

i. Pengujian blanko pelarut

Sampel	Kons (µg/L)	Abs
Blanko pelarut	1,007	0,061
Blanko pelarut	1,367	0,072
Blanko pelarut	1,138	0,065
Blanko pelarut	1,302	0,070
Blanko pelarut	1,204	0,067
Blanko pelarut	1,171	0,066
Rata-rata	1,198	0,068
SD	0,127	0,003
%RSD	10,575	4,287

ii. Pengujian CRM DORM-4*

Sampel	Kons (µg/L)	Abs	Berat contoh (g)	Kons (mg/kg)	Akurasi
DORM-4	4,839	0,178	0,2520	7,224	105,15%
DORM-4	4,872	0,179	0,2540	7,232	105,26%
DORM-4	4,806	0,177	0,2571	7,017	102,14%
DORM-4	4,610	0,171	0,2518	6,774	98,61%
DORM-4	4,872	0,179	0,2529	7,263	105,72%
DORM-4	4,839	0,178	0,2548	7,145	104,00%
Rata-rata	4,806	0,177		7,109	103,48%
SD	0,099	0,003		0,186	
%RSD	2,067	1,893		2,621	

* Konsentrasi arsen dalam CRM DORM-4 sebesar 6,87 ± 0,44 mg/kg

A.2. Penentuan LOD dan LOQ

Pengujian blanko contoh

Contoh	Berat (g)	Vol (mL)	fp	Kons (µg/L)	Kons (mg/kg)
Blanko contoh	2,0332	10	50	0,065	0,016
Blanko contoh	2,0284	10	50	-0,098	-0,024
Blanko contoh	2,0079	10	50	0,065	0,016
Blanko contoh	2,0397	10	50	0,011	0,003

Contoh	Berat (g)	Vol (mL)	fp	Kons (µg/L)	Kons (mg/kg)
Blanko contoh	2,0305	10	50	0,085	0,021
Blanko contoh	2,0211	10	50	-0,025	-0,006
Blanko contoh	2,0277	10	50	-0,007	-0,002
Rata-rata					**0,014**
SD					**0,0077**
3SD					**0,023**
LoD					**0,037**
6SD					**0,0462**
LoQ					**0,0602**

A.3. Uji keterulangan (*repeatability*)

i. Uji spike contoh 0,1 mg/kg

Contoh	Berat (gr)	Vol (mL)	fp	Kons (µg/L)	Kons (mg/kg)	%Rec
Spike 0,1 mg/kg	2,0016	10	25	0,9226	0,1152	115%
Spike 0,1 mg/kg	2,0414	10	25	0,878	0,1075	108%
Spike 0,1 mg/kg	2,0016	10	25	0,7348	0,0918	92%
Spike 0,1 mg/kg	2,0736	10	25	0,8902	0,1073	107%
Spike 0,1 mg/kg	2,0414	10	25	0,9024	0,1105	111%
Spike 0,1 mg/kg	2,0267	10	25	0,9543	0,1177	118%
Rerata					**0,1083**	**108,50%**
SD					**0,0091**	
%RSD					**8,41%**	
CV Horwitz					**22,356**	

ii. Uji spike contoh 0,5 mg/kg

Sampel	Berat (gr)	Vol (mL)	fp	Kons (µg/L)	Kons (mg/kg)	%Rec
Spl Spike 0,5 mg/kg	2,0204	10	50	2,003	0,496	99,14%
Spl Spike 0,5 mg/kg	2,0307	10	50	1,827	0,45	89,95%
Spl Spike 0,5 mg/kg	2,026	10	50	1,876	0,463	92,60%
Spl Spike 0,5 mg/kg	2,0145	10	50	1,808	0,449	89,75%
Spl Spike 0,5 mg/kg	2,0284	10	50	1,991	0,491	98,14%
Spl Spike 0,5 mg/kg	2,0144	10	50	1,938	0,481	96,21%
Rerata					**0,4717**	**94,30%**
SD					**0,0205**	
%RSD					**4,36%**	
CV Horwitz					**17,916**	

iii. Uji spike contoh 1 mg/kg

Contoh	Berat (g)	Vol (mL)	fp	Kons (µg/L)	Kons (µg/g)	%Rec
Spl Spike 1 mg/kg	2,0318	10	50	3,72	0,915	91,53 %
Spl Spike 1 mg/kg	2,0191	10	50	3,732	0,924	92,41 %
Spl Spike 1 mg/kg	2,0126	10	50	3,567	0,886	88,62 %
Spl Spike 1 mg/kg	2,024	10	50	3,552	0,877	87,74 %
Spl Spike 1 mg/kg	2,0221	10	50	3,534	0,874	87,37 %
Spl Spike 1 mg/kg	2,0115	10	50	3,561	0,885	88,52 %
Spl Spike 1 mg/kg	2,0276	10	50	3,662	0,903	90,29 %
Rerata					**0,8949**	**89,50 %**
SD					**0,0194**	
%RSD					**2,16%**	
CV Horwitz					**16,27**	

Ringkasan hasil validasi

Karakteristik validasi	Matriks	Hasil	Syarat keberterimaan	Referensi
Akurasi	DORM-4	103,48%	93,6-106,4%	Sertifikat CRM
Recovery	Spike 0,1 mg/kg	108.05.00	80-110%	CD 2002/657/EC
	Spike 0,5 mg/kg	94.3%	80-110%	CD 2002/657/EC
	Spike 1 mg/kg	89.5%	80-110%	CD 2002/657/EC
Presisi	Spike 0,1 mg/kg	8,41	22,36	CV Horwitz
	Spike 0,5 mg/kg	4,36	17,91	CV Horwitz
	Spike 1 mg/kg	2,16	16,27	CV Horwitz
LoD	Ikan	0,037		Eurachem
LoQ	Ikan	0,06		Eurachem

Bibliografi

[1] AOAC Official Method 986.15. Official Methods of Analysis of AOAC International 18th Ed, 2005, Volume I, Chapter 9.

[2] AA Hydride System HG3000, EHG3000 and MC3000 Operation and Service Manual. GBC Scientific Equipment, 2010.

[3] Council Directive 2002/657/EC: Commission Decision of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results.

[4] Handbook of Analytical Methods for Chemical Elements as Adopted by National Reference Laboratories for Residues of the European Union (Directive 96/23/EC of April 29, 1996).

Informasi pendukung terkait perumus standar

[1] Komite Teknis Perumus SNI
Komite Teknis 65-05 Produk Perikanan

[2] Susunan keanggotaan Komite Teknis perumus SNI

Ketua	:	Artati Widiarti	Kementerian Kelautan dan Perikanan
Wakil Ketua	:	Widya Rusyanto	Kementerian Kelautan dan Perikanan
Sekretaris	:	Nurjanah	Yayasan Lembaga Konsumen Indonesia (YLKI)
Anggota	:	Lili Defi Z	Dit. Standardisasi Produk Pangan, BPOM
Anggota	:	Ai Zairin	PT Inti Samudra Hasilindo
Anggota	:	Hantowo Tjhia	Asosiasi Pengolahan dan Pemasaran Produk Perikanan Indonesia (AP5i)
Anggota	:	Murtiningsih	Kementerian Kelautan dan Perikanan
Anggota	:	Bagus Sediadi Bandol Utomo	Kementerian Kelautan dan Perikanan
Anggota	:	Tengku A.R. Hanafiah	Masyarakat Standardisasi (MASTAN)
Anggota	:	Ahmad Muhamad Mutaqin	Kementerian Kelautan dan Perikanan
Anggota	:	Harsi Dewantari Kusumaningrum	Institut Pertanian Bogor (IPB)
Anggota	:	Adi Surya	Asosiasi Pengalengan Ikan Indonesia (APIKI)
Anggota	:	Tri Winarni Agustini	Universitas Diponegoro
Anggota	:	Santoso	Sekolah Tinggi Perikanan
Anggota	:	Mufidah Fitriati	Komisi Laboratorium Pengujian Pangan Indonesia

[3] Konseptor rancangan SNI
M. Al Alawi Pangabean - Balai Besar Pengujian Penerapan Hasil Perikanan (BBP2HP)

[4] Sekretariat pengelola Komite Teknis perumus SNI
Direktorat Bina Mutu dan Diversifikasi Produk Perikanan
Direktorat Jenderal Penguatan Daya Saing Produk Kelautan dan Perikanan
Kementerian Kelautan dan Perikanan